



C. Bruce Hamburg  
Frank J. Jordan

Herbert F. Ruschmann  
Jacqueline M. Steady<sup>1</sup>  
Marvin Turken, P.C.  
Alfred D'Andrea, P.C.<sup>2</sup>

Of Counsel  
Thomas M. Furth  
Lawrence I. Wechsler

Paralegal  
Michelle C. Ramos  
<sup>1</sup>Pa. Bar only  
<sup>2</sup>Va. and D.C. Bars only

Law Offices  
**Jordan and Hamburg LLP**  
Chanin Building  
122 East 42nd Street  
New York, N.Y. 10168

Telephone (212) 986-2340  
Facsimile (212) 953-7733

March 20, 2002

**COPY OF PAPERS  
ORIGINALLY FILED**

Patents, Trademarks  
and Copyrights

email: [jandh@pattorneys.com](mailto:jandh@pattorneys.com)  
[jandh@iplaw-worldwide.com](mailto:jandh@iplaw-worldwide.com)  
[www.iplaw-worldwide.com](http://www.iplaw-worldwide.com)

Telex 237057 JAH UR

Cable Address: PATENTMARK

Washington Office  
Suite 520  
2361 Jefferson Davis Highway  
Arlington, Virginia 22202

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark Office  
Washington, D.C. 20231

# 3

Re: Application of : Hiroshi CHIHARA et al.  
Serial No. : 10/052,606  
Filed : January 17, 2002  
For : METAL SURFACE-TREATMENT METHOD  
Our Ref. : F-7271

Sir:

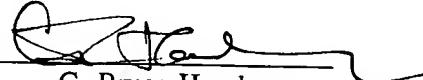
A right of priority under 35 U.S.C §119 is hereby claimed based on applicant's following corresponding foreign application(s):

<u>Country</u>	<u>No.</u>	<u>Filing Date</u>
Japan	2001-008717	January 17, 2001

A certified copy of said foreign application is annexed hereto.

Respectfully submitted,

JORDAN AND HAMBURG LLP

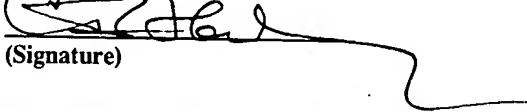
By   
C. Bruce Hamburg  
Reg. No. 22,389  
Attorney for Applicants

CBH/db  
Enc.

Certificate of Mailing Under 37 CFR 1.8

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS, WASHINGTON, DC 20231 on March 20, 2002

C. Bruce Hamburg  
(Name)

  
(Signature)

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 1月17日

出願番号

Application Number:

特願2001-008717

[ST.10/C]:

[JP2001-008717]

出願人

Applicant(s):

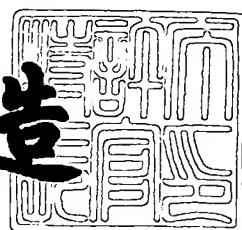
日本ペイント株式会社

日本化学工業株式会社

2002年 2月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3004693

【書類名】 特許願

【整理番号】 00-00363

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B05D 1/18

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 千原 裕史

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 柄植 建二

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社 研究開発本部内

【氏名】 木ノ瀬 豊

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社 研究開発本部内

【氏名】 崎 透

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社 研究開発本部内

【氏名】 奥野 恵理子

【特許出願人】

【識別番号】 000230054

【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000230593

【氏名又は名称】 日本化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100104813

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 信也

【選任した代理人】

【識別番号】 100108431

【弁理士】

【氏名又は名称】 村上 加奈子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003871

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属表面処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸性リン酸亜鉛水溶液を用いて被処理物を浸漬により化成処理する工程を含む金属表面処理方法であって、

促進剤として、実質的にカルシウムイオンを含有せず、亜硝酸亜鉛 [ $Zn(NO_2)_2$ ] 水溶液の濃度を  $NO_2$  として 10 重量% で換算する場合においてナトリウムイオンを 0~6500 ppm 及び硫酸イオンを 0~20 ppm 含有する亜硝酸亜鉛水溶液を用いることを特徴とする金属表面処理方法。

【請求項2】 酸性リン酸亜鉛水溶液は、亜鉛イオンを 0.5~2 g/L、リン酸イオンを 5~30 g/L、マンガンイオンを 0.2~2 g/L 含み、かつ、亜硝酸亜鉛を  $NO_2$  として 0.05~0.3 g/L 含むものである請求項1記載の金属表面処理方法。

【請求項3】 酸性リン酸亜鉛水溶液は、ニッケルイオンを 0.3~2 g/L 含むものである請求項1又は2記載の金属表面処理方法。

【請求項4】 酸性リン酸亜鉛水溶液は、硝酸イオンを 3~30 g/L 含むものである請求項1、2又は3記載の金属表面処理方法。

【請求項5】 被処理物は、鉄系表面及び亜鉛系表面、又は、鉄系表面、亜鉛系表面及びアルミ系表面を有するものである請求項1、2、3又は4記載の金属表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は自動車車体、家庭電化製品、スチール家具等の金属成型物に対しリン酸亜鉛化成被膜処理を行う方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般に、自動車車体、家庭電化製品、スチール家具等の金属成型物に対しては、塗装前にリン酸亜鉛皮膜処理が行われている。処理方式としては、スプレー法と

浸漬法が一般的であるが、被処理物が自動車車体のように袋部構造を有し、かつ塗装後の耐食性が重視される場合には、一般に浸漬方法による化成処理とカチオン型電着塗料による塗装が採用されている。また被塗物素材も鉄系表面と亜鉛系表面を同時に有する素材が採用されている。

#### 【0003】

従来の金属のリン酸亜鉛化成処理は、一般に脱脂→水洗→水洗→皮膜化成→水洗→水洗からなる工程で行われている。皮膜化成段階では、皮膜化成や処理液の持ち出しによる処理液成分の消費に応じて薬剤の補給を行い、処理液中の亜鉛をはじめとする各種の金属イオン濃度、全酸度、酸比等を一定になるように管理している。また、皮膜化成促進剤として通常亜硝酸ナトリウム水溶液を供給して、処理液中の $\text{NO}_2$ 濃度を一定にするように管理している。しかし上記の管理方法にあっては、皮膜化成に不要なナトリウムイオンを加えていることになり不経済である上に、ナトリウムイオン濃度が高くなると処理浴のpHが上昇して化成皮膜の成分が処理浴中に沈殿する。また、処理液中の $\text{NO}_2$ は酸化されて硝酸イオンに変化することにより、処理液中の硝酸イオン濃度を増加させることになる。

#### 【0004】

ところで現在一般に採用されているリン酸塩化成ラインでは、上記のように処理液の一部が持ち出しの形で水洗工程に出ていくので、持ち出しによる消費に応じた補給を行えば、処理液中にナトリウムイオン及び硝酸イオンは必要以上に蓄積せず、処理液組成のイオン濃度の均衡は維持される。しかし、上記の処理液の一部が持ち出しの形で次の水洗工程へ出ていく量が少なくなり、補給する薬剤の組成が化成処理ラインの条件に合わず一部の組成が蓄積増加する場合には、処理液組成のイオンの消費・供給の均衡が崩れる。例えばナトリウムイオン及び硝酸イオンが異常に蓄積し、その結果、黄錆やスケ発生などの化成不良を来たすことがある。従って、もし皮膜化成の促進剤として亜硝酸ナトリウムを用いず、亜硝酸を使用できればナトリウムイオンの蓄積は避けられるが亜硝酸は不安定で通常の条件では存在せず利用できない。

#### 【0005】

また、上記のような化成処理ラインでは、処理液の持ち出し分を多量の水で洗い

流し、これを装置外に排出するので、水質資源や環境保護の立場からも問題のあるところである。そこでこのような問題点を解決するものとして、水洗工程を多段水洗とし、後段でオーバーフローする水洗水を前段の水洗水として供給することにより、水洗水の供給量を減少させる方法や、化成処理ラインより排出される水洗水を、逆浸透膜処理法や蒸発法を用いてクローズドシステムにし水洗水を回収し、再度化成処理液の補給薬剤や水洗水として再利用する方法がとられている。しかしこれらの方法においても、上記リン酸亜鉛化成処理液の促進剤として亜硝酸ナトリウム水溶液を補給すると、ナトリウムイオンが処理液に蓄積する傾向にありクローズドシステム化においての大きな問題点となっていた。

#### 【0006】

本発明者らは、特願2000-141893号明細書において、硝酸亜鉛と亜硝酸カルシウムとを反応させた後に精製を行って得られる亜硝酸亜鉛水溶液であって、ナトリウムイオンや硫酸イオンを実質的に含まない金属表面処理用皮膜化成促進剤として有用な亜硝酸亜鉛水溶液を提案した。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、金属、特に鉄系金属表面と亜鉛系金属表面を同時に有する金属成型物のカチオン型電着塗装に好適なリン酸亜鉛皮膜を形成させ、かつ、クローズドシステムに好適な金属表面処理方法を提供することにある。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、酸性リン酸亜鉛水溶液を用いて被処理物を浸漬により化成処理する工程を含む金属表面処理方法であって、促進剤として、実質的にカルシウムイオンを含有せず、亜硝酸亜鉛 [ $Zn(NO_2)_2$ ] 水溶液の濃度を  $NO_2$  として 10 重量%で換算する場合においてナトリウムイオンを 0~6500 ppm 及び硫酸イオンを 0~20 ppm 含有する亜硝酸亜鉛水溶液を用いることを特徴とする金属表面処理方法である。

#### 【0009】

上記酸性リン酸亜鉛水溶液は、亜鉛イオンを 0.5~2 g/L、リン酸イオンを

5~30g/L、マンガンイオンを0.2~2g/L含み、かつ、亜硝酸亜鉛をNO<sub>2</sub>として0.05~0.3g/L含むものであってもよく、また、ニッケルイオンを0.3~2g/L及び/又は硝酸イオンを3~30g/L含むものであってもよい。

上記被処理物は、鉄系表面及び亜鉛系表面、又は、鉄系表面、亜鉛系表面及びアルミ系表面を有するものであることが好ましい。

以下、本発明を詳細に説明する。

#### 【0010】

本発明の金属表面処理方法は、亜硝酸亜鉛 [Zn(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] 水溶液を用いる。上記亜硝酸亜鉛水溶液は、本発明の金属表面処理方法において、酸性リン酸亜鉛水溶液に添加し促進剤として用いるものであり、適宜補充される。金属表面処理における促進剤は、一般的に、金属表面に化成皮膜を形成するものである皮膜化成反応を促進するために化成処理液に添加され、低温であっても化成処理を可能にし、皮膜形成処理時間を短縮する効果がある。

#### 【0011】

上記亜硝酸亜鉛水溶液は、その重量に対しNO<sub>2</sub>を5~40重量%含むものである。5重量%未満であると、皮膜化成処理時に補給する促進剤溶液量が多量になり好ましくない。40重量%を越えると、上記亜硝酸亜鉛水溶液の製造時に不純物としてのナトリウムイオンや硫酸イオンの含有量が多くなり、化成被膜に悪影響を及ぼすので好ましくない。好ましくは、9~20重量%である。

#### 【0012】

上記亜硝酸亜鉛水溶液において、NO<sub>2</sub>濃度が5~40重量%、好ましくは9~20重量%であるときには、亜鉛イオン濃度が4~28重量%、好ましくは6~14重量%であり、亜硝酸亜鉛としての濃度が9~68重量%、好ましくは15~34重量%である。

#### 【0013】

上記亜硝酸亜鉛水溶液は、実質的にカルシウムイオンを含有しないものである。皮膜化成促進中にカルシウムイオンが存在すると、例えば、リン酸亜鉛化成処理液と混合した場合にリン酸カルシウムとして表面処理液中でスラッジ化し、これ

らのスラッジは、通常、定期的に回収され処理浴中に蓄積しないようにされるが、このようなスラッジの回収操作は、煩雑であり工業的に有利ではない。本明細書において、カルシウムイオンを実質的に含有しないとは、ICP発光分光法により測定される上記亜硝酸亜鉛水溶液中のカルシウムイオンが100 ppm以下、好ましくは10 ppm以下であることをいう。

#### 【0014】

上記亜硝酸亜鉛水溶液は、不純物としてナトリウムイオン及び/又は硫酸イオンを含む場合がある。上記亜硝酸亜鉛水溶液中のナトリウムイオンと硫酸イオンの許容量は、上記亜硝酸亜鉛水溶液中の上記亜硝酸亜鉛の濃度をNO<sub>2</sub>として10重量%で換算する場合において、ナトリウムイオンが0~6500 ppm、好ましくは0~4000 ppm、通常は500~2000 ppmであり、硫酸イオンが0~20 ppm、好ましくは0~15 ppmである。

#### 【0015】

上記ナトリウムイオン又は上記硫酸イオンの各濃度の上限を上回ると、促進剤の補給によりリン酸亜鉛化成処理液中にナトリウムイオンや硫酸イオンが蓄積し、化成処理性に悪影響を与えるため好ましくない。特に多段水洗方式や逆浸透膜処理方法や蒸発方法による水洗水の低減化や再利用を目的とするクローズドシステムを採用した金属表面処理装置により化成被膜処理を施す設備を用いた場合においては、その悪影響は顕著であり好ましくない。

上記ナトリウムイオン濃度は、原子吸光法で測定することにより求める。上記硫酸イオン濃度は、ICP発光分析法でイオウ(S)を測定し、硫酸イオンに換算することにより求める。

#### 【0016】

上記亜硝酸亜鉛水溶液の製造方法は、可溶性亜鉛化合物及び可溶性亜硝酸アルカリ化合物を原料としてイオン交換膜を隔膜として複分解反応により亜硝酸水溶液を電解合成する第1工程、及び、得られた亜硝酸水溶液を精製する第2工程を含むものである。

#### 【0017】

上記第1工程は、好ましくは次のようにして実施される。即ち、陰極、陽極間を

陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に配列することにより1つの濃縮室と上記濃縮室を挟んだ2つの脱塩室とからなるユニットを備えた電気透析槽において、各々の脱塩室は陽極側を陰イオン交換膜、陰極側を陽イオン交換膜で構成され、これらのうち陽極側の脱塩室に亜鉛化合物水溶液を供給する一方、陰極側の脱塩室に亜硝酸アルカリ水溶液を供給し、電流を通電することにより、これらの脱塩室に挟まれた濃縮室に陽イオン交換膜を通して亜鉛イオンを、陰イオン交換膜を通してNO<sub>2</sub>を導入して目的とする亜硝酸亜鉛水溶液を得るものである。

上記第1工程において、反応温度は10～50℃であり、電流密度は1.0A/dm<sup>3</sup>～限界電流密度であり、通電時間は特に制限はされないが10～50時間程度である。

#### 【0018】

上記亜鉛化合物水溶液は、可溶性の亜鉛化合物を水に溶解した水溶液である。上記亜鉛化合物としては特に限定されないが、例えば、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸亜鉛等が挙げられ、これらは、1種又は2種以上で用いられる。これらのうち、工業的に入手しやすく安価なことから、硫酸亜鉛が好ましい。

上記亜鉛化合物水溶液の濃度は特に制限されないが、好ましくは室温における飽和濃度以下であり、より好ましくは0.5～2.0モル/Lであり、更に好ましくは0.9～1.3モル/Lである。

#### 【0019】

もう一方の出発原料となる亜硝酸アルカリ水溶液は、亜硝酸アルカリを水に溶解した水溶液である。上記亜硝酸アルカリとしては特に限定されないが、例えば、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸リチウム等が挙げられ、これらは、1種又は2種以上で用いられる。これらのうち、工業的に入手しやすく安価なことから、亜硝酸ナトリウムが好ましい。

上記可溶性亜硝酸アルカリ水溶液の濃度は特に制限されないが、好ましくは室温における飽和濃度以下であり、より好ましくは1.5～6.0モル/Lであり、更に好ましくは3.0～4.5モル/Lである。

#### 【0020】

上記陽イオン交換膜としては特に制限はなく、例えば、電解合成に通常用いられ

る陽イオン交換膜を使用することができ、例えば、セレミオンCMV（旭硝子社製）、ネオセプタCM-1（徳山曹達社製）、Nafion 324（デュポン社製）等が挙げられる。

上記陰イオン交換膜としては特に制限はなく、例えば、電解合成に通常用いられる陰イオン交換膜を使用することができ、例えば、セレミオンAMV（旭硝子社製）、ネオセプタAM-1（徳山曹達社製）等が挙げられる。

#### 【0021】

上記電気透析槽で使用される陽極及び陰極は、用いる原料や電解槽の形状によって適宜材質と形状が定められ、例えば、白金、鉄、銅、鉛等の金属系や炭素系材料が挙げられる。

#### 【0022】

上記電気透析槽において、上記陽極を含み上記電気透析槽と陰イオン交換膜とに囲まれた陽極室、及び、上記陰極を含み上記電気透析槽と陽イオン交換膜とに囲まれた陰極室には、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{NH}_4\text{Br}$ 等の電解質が供給される。

上記濃縮室で得られる亜硝酸亜鉛水溶液濃度は、通電時間が長くなるほど高くなるが、亜硝酸亜鉛水溶液濃度を $\text{NO}_2$ として10重量%で換算する場合における亜硝酸亜鉛水溶液中のナトリウムイオン濃度及び硫酸イオン濃度も高くなる傾向があるので、ナトリウムイオン濃度が0～6500 ppm、硫酸イオン濃度が0～20 ppmとなるように、通電時間を制御することが好ましい。

#### 【0023】

上記亜硝酸亜鉛水溶液の製造方法のうち、上記第2工程においては、通常の精製方法を用いることができる。上記第2工程は、上述の第1工程により得られた亜硝酸水溶液の濃度を $\text{NO}_2$ として10重量%で換算する場合における上記亜硝酸水溶液中の硫酸イオン濃度が20 ppmを超えるときには残存する硫酸イオン濃度が0～20 ppmとなるように過剰の硫酸イオンを除去精製する等、上記亜硝酸水溶液中の上記各種イオンが上述のように許容濃度範囲となるように過剰のイオンを除去精製することを含むものである。

#### 【0024】

上記過剰のイオンを除去精製する方法としては、例えば、硫酸イオンの除去精製を例にとると、（1）バリウムイオンを添加して硫酸バリウムとして沈殿させる方法、（2）陽イオン交換樹脂又は陰イオン交換樹脂に溶液を通過させる方法、（3）溶媒抽出方法等があるが、上記（1）の方法が好ましい。

## 【0025】

上記（1）の方法においては、残存する硫酸イオンに対して当量よりも僅かに過剰のバリウムイオンを添加すればよく、その添加量としては、例えば、残存する硫酸イオンに対して1.05～1.5倍当量、好ましくは1.05～1.2倍当量である。

## 【0026】

上述の方法により得られる上記亜硝酸亜鉛水溶液は、皮膜化成促進剤として、化成処理液である酸性リン酸亜鉛水溶液に添加され、金属表面にリン酸亜鉛皮膜が形成される。

上記亜硝酸亜鉛水溶液をリン酸亜鉛皮膜に用いる場合、リン酸亜鉛皮膜形成用処理浴中において、亜硝酸亜鉛のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>は亜硝酸ナトリウムのNO<sub>2</sub><sup>-</sup>と同様の促進効果を奏し、亜鉛イオンはリン酸亜鉛皮膜の主成分であるので、亜硝酸亜鉛はアニオンとカチオンの両方が表面処理用薬剤としてそれぞれの効果を発揮することができる。

## 【0027】

上記酸性リン酸亜鉛水溶液としては特に制限されず、例えば、通常用いられている酸性リン酸亜鉛化成処理液が挙げられる。好ましい処理液組成は、亜鉛イオンを0.5～2g/L、好ましくは0.7～1.2g/L、リン酸イオンを5～30g/L、好ましくは10～20g/L、及び、マンガンイオンを0.2～2g/L、好ましくは0.3～1.2g/L含むものである。

## 【0028】

亜鉛イオンが0.5g/L未満であると、リン酸塩皮膜にスケや黄錆が発生し、塗装後の耐食性が低下するおそれがあり、2g/Lを越えると、亜鉛系金属表面を有する金属成型物に対しては、塗装密着性が低下するおそれがある。

リン酸イオンが5g/L未満であると、浴組成の変動が大きくなり、安定して良

好な皮膜を形成できなくなるおそれがあり、30g/Lを越えると、含有量に見合う格別の効果の向上は期待できず、薬品の使用量が多くなって経済的に不利である。

マンガンイオンが0.2g/L未満であると、亜鉛系金属表面を有する場合に塗装密着性や塗装後の耐食性が低下するおそれがあり、2g/Lを越えると、含有量に見合う格別の効果が得られず経済的に不利なものとなる。

#### 【0029】

上記酸性リン酸亜鉛水溶液に、更に、ニッケルイオンを0.3~2g/L、好ましくは0.5~1.5g/L、及び/又は、HF換算でフッ素化合物を0.05~3g/L、好ましくは0.3~1.5g/L含むことにより耐食性を向上することができる。

#### 【0030】

ニッケルイオンをマンガンイオンと併用することによって化成皮膜性能が更に向上升し、塗装の密着性及び耐食性がマンガンイオン単独使用の場合に比べて更に向上升する。

フッ化合物の含有量(HF換算)が0.05g/L未満であると、浴組成の変動が大きくなり、安定して良好な皮膜を形成できなくなるおそれがあり、3g/Lを越えると、含有量に見合う格別の効果の向上がなく、経済的に不利なものとなる。

#### 【0031】

上記酸性リン酸亜鉛処理液は、硝酸イオンを3~30g/L、好ましくは3~15g/L含むものであってもよい。30g/Lを超えると、リン酸塩皮膜にスケや黄錆が発生することがある。

#### 【0032】

上記酸性リン酸亜鉛処理液中のイオン濃度は、イオンクロマトグラフ SERIES 4000 (DIONEX社製) 又は原子吸光 ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETER 3300 (PERKIN ELMER社製) で測定した。

#### 【0033】

本発明の金属表面処理方法において、処理液の遊離酸度は0.5～2.0ポイントであることが好ましい。処理液の遊離酸度は処理液を10mL採取し、プロムフェノールブルーを指示薬として、0.1N苛性ソーダで滴定することにより求めることができる。0.5ポイント未満であると、処理液の安定性が低下することがあり、2.0ポイントを越えると、ソルトスペレーテストにおける耐食性が低下するおそれがある。

#### 【0034】

上記促進剤としての亜硝酸亜鉛水溶液は、上記酸性リン酸亜鉛水溶液中にNO<sub>2</sub>として0.05～0.3g/L含まれるように配合することが好ましい。0.05g/L未満であると、化成処理が不充分となる場合があり、0.3g/Lを超えると、処理溶液中における不純物としてのナトリウムイオンや硫酸イオンの含有量が多くなり、化成被膜に悪影響を及ぼすことがある。

#### 【0035】

本発明の金属表面処理方法における処理浴中のNO<sub>2</sub>の濃度管理においては、上記亜硝酸亜鉛水溶液を使用し、その処理ラインに応じた特定の濃度範囲に保つことが必要であり、これは上記処理浴に対し、上記補充用の亜硝酸亜鉛水溶液を連続的又は周期的に添加することにより達成される。上記補充用亜硝酸亜鉛の添加割合は、酸性リン酸亜鉛皮膜処理液のNO<sub>2</sub>濃度を決定することにより通常決定される。

#### 【0036】

上記酸性リン酸亜鉛水溶液におけるNO<sub>2</sub>濃度の測定方法は通常、発酵工業分野で使用されるAINホルン発酵管又はその類似構造器具でもって、固形のスルファミン酸を使用することにより、亜硝酸亜鉛からの窒素を簡易に定量的に発生させ且つ捕集でき、その捕集量より上記処理液中のNO<sub>2</sub>濃度を算出できることに基づき、リン酸塩処理工業分野での実用的手法として行われている方法で測定できる（特開昭51-88442号公報）。この方法によりトーナー値として測定される値は、トーナー値1ポイントがNO<sub>2</sub>濃度約44mg/Lに相当する。

#### 【0037】

本発明においては、化成処理槽内のナトリウムイオン濃度が重量基準で7500

p p mであれば良好な化成被膜が得られるので、化成処理槽内のナトリウムイオン濃度が上記範囲内であれば、安価な亜硝酸ナトリウム水溶液を上記亜硝酸亜鉛水溶液に混合して添加することもできる。この場合においても、添加する促進剤は、実質的にカルシウムイオンを含有せず、促進剤水溶液の濃度をNO<sub>2</sub>として10重量%で換算する場合において硫酸イオンを0~20 p p m含有する必要がある。

#### 【0038】

本発明の金属表面処理方法は、金属鋼板やその成型物に使用されるが、特に、亜鉛系金属表面及び鉄系金属表面、又は、鉄系表面、亜鉛系表面及びアルミ系表面のように異種金属表面を有するものや、自動車車体のように袋部構造を多く持つ複雑な成型物の金属表面処理に適する。これらの金属表面処理においては、促進剤として上記亜硝酸亜鉛水溶液を使用することにより、ナトリウムイオンの蓄積がなくなり、安定した化成性を示すため、異種金属間の処理性の差や、袋部内の化成性の低下による耐食性の低下等を招くことがなくなり好適である。

#### 【0039】

本発明の金属表面処理方法は、上記の処理液を用い、かつ、促進剤として上記亜硝酸亜鉛水溶液を用いて、浸漬による化成処理により金属表面を処理する。上記金属表面処理を行う温度は、一般的な処理温度を採用することができ、例えば、20~70℃の範囲内で適宜選択することができる。上記金属表面処理にかかる時間としては、通常、10秒以上でよく、好ましくは30秒以上あり、より好ましくは1~3分である。

自動車車体のように袋部構造を多く持つ複雑な成型物を処理する場合には、上記のように浸漬処理を行った後、2秒間以上、好ましくは5~45秒間スプレー処理を施すことが好ましい。上記スプレー処理は、上記浸漬処理時に付着したスラッジを洗い落とすために、長時間であることが好ましい。本発明においては、上記浸漬処理のみならず、その後に上記スプレー処理を行うことを含むものである。

#### 【0040】

本発明の処理方法を適用する前処理装置としては、通常用いられている全ての前

処理装置を使用することができるが、特に、逆浸透膜処理や蒸発処理によりクローズドシステム化した前処理装置、水洗水の使用を軽減するようにした前処理装置が好適である。これら装置においては、従来大きな問題であった不必要なナトリウムイオンの蓄積を大幅に改善することができ、その結果、従来の金属表面処理方法よりも安定した処理性を長期にわたって維持でき、処理液の更新頻度を大幅に低下し、更には更新不要とすることもできる。

#### 【0041】

上述の亜硝酸亜鉛水溶液は、亜硝酸亜鉛水溶液の濃度を  $\text{NO}_2$  として 10 重量% で換算した場合において、上記亜硝酸亜鉛水溶液中のナトリウムイオンが 650 0 ppm 以下、及び、硫酸イオンが 20 ppm 以下にまで低減され、更に、実質的にカルシウムイオンを含有しないものであるので、このような亜硝酸亜鉛水溶液を促進剤として用いる本発明の金属表面処理方法により、スラッジの発生が低減され、金属表面処理のクローズドシステム化を意図した場合においても極めて効率の良い金属表面処理を行うことができ、特に、亜鉛系金属表面及び鉄系金属表面、又は、鉄系表面、亜鉛系表面及びアルミ系表面を有するものや、自動車車体のように袋部構造を多く持つ複雑な成型物の金属表面処理に適する。

#### 【0042】

##### 【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。部、% は、それぞれ重量部、重量% を表す。

##### (調製例 1 亜硝酸亜鉛水溶液の調製)

図 1 に示すような 5 槽型のイオン交換膜による電気透析装置において、陽極側から陰極側へ、アニオン交換膜（旭硝子社製；セレミオン AMV）A 1、カチオン交換膜（旭硝子社製；セレミオン CMV）C 1、上記アニオン交換膜 A 2 及び上記カチオン交換膜 C 2 を順次配置し、また、これらに挟まれてなる陽極室、脱塩室（I）、濃縮室（I）、脱塩室（II）及び陰極室を順次備えた構成とし、これらのアニオン交換膜及びカチオン交換膜からそれぞれ  $\text{NO}_2$  と  $\text{Zn}^{2+}$  イオンのみを移動させて亜硝酸亜鉛水溶液を得た。なお、実験方法は以下のとおりである。

硫酸亜鉛 7 水塩 575 g をイオン交換水に溶解して、 $\text{ZnSO}_4$  で 15% の水溶

液を調製して、脱塩室（I）に入れた。また、亜硝酸ナトリウム600gをイオン交換水に溶解して、 $\text{NaNO}_2$ で30%の水溶液を調製して脱塩室（II）に入れた。

亜硝酸亜鉛1.7%の水溶液を濃縮室（I）に入れた。陽極室と陰極室には $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 3%水溶液を入れた。アニオン交換膜及びカチオン交換膜は、それぞれ有効膜面積が約 $120\text{ cm}^2$ のものを用いた。各室の溶液濃度を均一に保つために各室の溶液をポンプで循環しながら、各イオン交換膜に5Vの電圧を印加して、イオン交換膜による複分解反応を40時間行うことにより、亜硝酸亜鉛水溶液試料を得た。得られた亜硝酸亜鉛 $[\text{Zn}(\text{NO}_2)_2]$ 水溶液において、亜硝酸亜鉛濃度は17.7%であり、この亜硝酸亜鉛水溶液の濃度を $\text{NO}_2$ として10%で換算する場合におけるナトリウムイオン濃度は1188ppm、硫酸イオン濃度は10ppm、カルシウムイオン濃度は1ppm以下であった。

#### 【0043】

(化成処理液及び金属表面処理)

下記組成の表面処理液：

亜鉛イオン：	1000ppm
ニッケルイオン：	1000ppm
マンガンイオン：	600ppm
$\text{SiF}_6$ ：	1000ppm
硝酸イオン：	6000ppm
リン酸イオン：	15000ppm

に対し、参考例1、参考例2、実施例2及び実施例3に記載するように、 $\text{NO}_2$ として27重量%含む $\text{NaNO}_2$ 水溶液、及び、場合により調製例1により得た亜硝酸亜鉛水溶液を添加して、 $\text{NO}_2$ 濃度が一定になる様にし、下記の処理条件下に長期処理をし、下記項目について評価を行った。

#### 【0044】

(処理条件)

遊離酸度： 0.8ポイント

全酸： 20~22mL

処理温度： 43±2℃

トナー値：2.5~3.0ポイント

処理液の遊離酸度は、処理液を10mL採取し、プロムフェノールブルーを指示薬として、0.1N苛性ソーダで滴定することにより求めた。

処理液の全酸は、処理液をピペットにて10mL採取し、フェノールフタレインを指示薬として、0.1N水酸化ナトリウムで滴定し、ピンク色に着色する変化点までに要した0.1N水酸化ナトリウムの量(mL)を全酸とした。

#### 【0045】

(評価項目)

1. 浴中Naイオン量：原子吸光 ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETER 3300 (PERKIN ELMER社製)により測定した。
2. 化成皮膜の外観：目視にて評価した。
3. 化成皮膜の重量：蛍光X線（システム3070E、リガク社製）により測定した。
4. 化成皮膜の結晶サイズ：SEM (×1500倍) (JSM-5310、JEOL社製)により測定した。

#### 【0046】

##### 実施例1 表面処理液中のナトリウムイオン濃度の影響

上記表面処理液中において、ナトリウムイオン濃度を変化させ、下記鉄板について評価を行った。

鉄板（サイズ／種類）：70mm×150mm／SPC（冷延鋼板）及びGA（亜鉛鋼板）

SPC鋼板の結果を表1に、GA鋼板の結果を表2に示した。

#### 【0047】

## 【表1】

ナトリウムイオン濃度と化成皮膜調査(SPC鋼板)

ナトリウム濃度	3600ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
目視外観	正常	正常	正常	不良
皮膜重量	2.12	2.37	2.28	2.72
結晶サイズ	均一良好	均一良好	均一良好	不均一大きい

## 【0048】

## 【表2】

ナトリウムイオン濃度と化成皮膜調査(GA鋼板)

ナトリウム濃度	3600ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
目視外観	正常	正常	正常	不良
皮膜重量	3.82	3.58	3.57	4.50
結晶サイズ	均一良好	均一良好	均一良好	大きい

## 【0049】

参考例1 Naイオン蓄積量の測定1 (NaNO<sub>2</sub>水溶液)

上記処理条件下において、更に、皮膜として消費される成分（リン酸、亜鉛等）を補給しながら、SPC基板（70mm×150mm）の処理を行った。

通常ラインでの各種液量

A：化成槽容量 120トン

B：NaNO<sub>2</sub>水溶液 (NO<sub>2</sub>濃度27重量%、ナトリウムイオン濃度13重量%) の使用量 150mL/一台

C：台あたり、亜鉛使用量 60g

D：台あたり、化成液持ち出し量5L（基板1枚当たりの持ち出し量2mL、2500枚処理）

この工程を1ターンオーバーとして、3度繰り返し（3ターンオーバー）、計7500枚について処理した。上記化成液持ち出しを回収しない場合、NaNO<sub>2</sub>水溶液はNO<sub>2</sub>濃度27重量%、ナトリウムイオン濃度13重量%であり、化成槽内のナトリウムイオン濃度は3900ppmで安定した。ナトリウムイオン濃度3900ppmでは、実施例1の結果より、良好な化成皮膜が得られることがわかった。

## 【0050】

参考例2 Naイオン蓄積量の測定2 (NaNO<sub>2</sub>水溶液)

参考例1の化成液持ち出し5LをpH6.8、電導度234μS/cmの工業用水45Lで希釈し、オーバーフロー水洗水モデルとした。これを、リン酸でpH3に調整し、逆浸透装置として市販のLF10膜モジュールを用いたメンブレンマスターRUW-5A（日東電工社製）を用いて、処理温度25~30℃、圧力1.0~1.1MPa、濃縮液循環流量6.2~6.3L/分、透過液流量0.3~0.6L/分の処理条件で逆浸透膜処理を実施し、濃縮液5Lと透過液45Lを得た。この濃縮液のナトリウムイオンの回収率は、93%であった。その後、回収した濃縮液は化成液に戻した。この工程を1ターンオーバーとして、3度繰り返し（3ターンオーバー）、計7500枚について処理した。

上記参考例1と同じNaNO<sub>2</sub>水溶液（NO<sub>2</sub>濃度27重量%、ナトリウムイオン濃度13重量%）を使用した場合、使用につれ濃度は上がり続けた。最終的には、ナトリウムイオン56000ppmまで到達することになった。ナトリウムイオン56000ppmでは、実施例1の結果より、良好な化成皮膜が得られないことがわかる。

## 【0051】

実施例2 Naイオン蓄積量の測定 (Zn(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>水溶液)

調製例1の亜硝酸亜鉛水溶液を使用する場合、参考例1とNO<sub>2</sub>濃度を同等にするために、台あたり389mLの添加が必要であった。この際、亜鉛は28g添加されることとなり、化成皮膜として消費される。参考例2の逆浸透膜処理を実施した場合、ナトリウムイオンの蓄積は1320ppmとなった。

## 【0052】

実施例3 Naイオン蓄積量の測定 (NaNO<sub>2</sub>水溶液及びZn(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>水溶液)

参考例1のNaNO<sub>2</sub>水溶液/調製例1の亜硝酸亜鉛水溶液を、NO<sub>2</sub>量で8/92の割合にて使用すると、添加量は12mL/358mL（ナトリウムイオン:2.00g）となり、参考例2の逆浸透膜処理を実施した場合、化成槽内ナトリウムイオン濃度は5700ppm（回収率93%）となった。

参考例1のNaNO<sub>2</sub>水溶液と調製例1の亜硝酸亜鉛水溶液をNO<sub>2</sub>量で8/9

2の割合にて使用することにより、化成槽内のナトリウムイオン濃度を適正な範囲(3600~7500 ppm)に制御することが可能となることがわかる。

【0053】

【発明の効果】

本発明の金属表面処理方法は、良好なリン酸亜鉛皮膜を形成することができ、かつ、クローズドシステムにも好適に用いることができる。本発明の金属表面処理方法によって得られるリン酸亜鉛皮膜は、金属、特に鉄系金属表面と亜鉛系金属表面を同時に有する金属成形物、又は、鉄系表面、亜鉛系表面及びアルミ系表面を同時に有する金属成形物のカチオン型電着塗装に好適である。

【図面の簡単な説明】

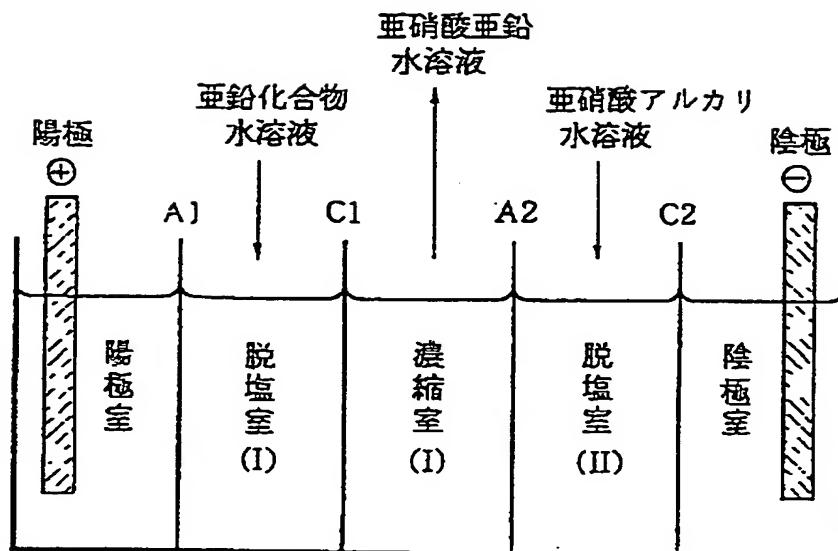
【図1】

調製例1で用いた電気透析装置を示す概略図である。

【書類名】

図面

【図1】



A1, A2 : 陰イオン交換膜

C1, C2 : 陽イオン交換膜

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属、特に鉄系金属表面と亜鉛系金属表面を同時に有する金属成型物のカチオン型電着塗装に好適なリン酸亜鉛皮膜を形成させ、かつ、クローズドシステムに好適な金属表面処理方法を提供する。

【解決手段】 酸性リン酸亜鉛水溶液を用いて被処理物を浸漬により化成処理する工程を含む金属表面処理方法であって、促進剤として、実質的にカルシウムイオンを含有せず、亜硝酸亜鉛 [ $Zn(NO_2)_2$ ] 水溶液の濃度を $NO_2$ として10重量%で換算する場合においてナトリウムイオンを0~6500ppm及び硫酸イオンを0~20ppm含有する亜硝酸亜鉛水溶液を用いることを特徴とする金属表面処理方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-008717
受付番号	50100056635
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成13年 1月18日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】 平成13年 1月17日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000230054]

1. 変更年月日 1990年 8月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号  
氏 名 日本ペイント株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [000230593]

1. 変更年月日 1998年 2月18日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都江東区亀戸9丁目11番1号

氏 名 日本化学工業株式会社